

Surfactant mixture preparation, for use in e.g. detergent, cosmetic or pharmaceutical formulations, comprises reacting oligoglycoside with alpha-halocarboxylic acid in alkaline aqueous medium

Patent Number : DE10122255

International patents classification : A61K-007/06 C07H-001/00 C11D-001/06 C11D-001/83 A61K-007/11 C07H-015/04 C07H-015/08 C11D-001/825

• Abstract :

DE10122255 C NOVELTY - Production of surfactant mixtures (I) involves reacting an aqueous solution of alkyl and/or alkenyl oligoglycoside(s) (II) with an alpha-halocarboxylic acid (or its salt or ester) (III) in presence of alkali.

USE - The oligoglycoside-ether carboxylic acid mixtures (I) are useful in surfactant preparations such as detergents, rinses, household cleaners or cosmetic and/or pharmaceutical preparations (e.g. oral and tooth care compositions, hair lotions or shampoos, bubble baths, shower compositions, creams, gels, lotions, alcoholic or aqueous alcoholic solutions or emulsions). The surfactant preparations optionally contain other components such as consistency modulators, thickeners, superfatting agents, stabilizers, silicones, fats, waxes, lecithins, phospholipids, antioxidants, deodorants, antiperspirants, anti dandruff agents, swelling agents, tyrosine inhibitors, hydrotropes, solubilizers, preservatives, perfume oils, dyes and/or other surfactants.

ADVANTAGE - The process is simpler, cheaper and more environmentally friendly than prior art methods using organic solvents. (I) is obtained in high yield, without the need for removal of water. (I) can be incorporated directly in cosmetic formulations, without the need for removal of organic solvents. (Dwg.0/0)

• Publication data :

Patent Family : DE10122255 C1 20021107 DW2002-78 C11D-001/83 4p * AP: 2001DE-1022255 20010508

WO200290369 A2 20021114 DW2003-02 C07H-001/00 Ger AP: 2002WO-EP04694 20020427 DSNW: BR ID JP KR MX US DSRW: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE TR EP1436306 A2 20040714 DW2004-46 C07H-001/00 Ger FD: Based on WO200290369 AP: 2002EP-0735317 20020427; 2002WO-EP04694 20020427 DSR: AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE TR

US20040136939 A1 20040715 DW2004-47 A61K-007/06 AP: 2002WO-EP04694 20020427; 2003US-0476593 20031031

JP2004532319 W 20041021 DW2004-69 C11D-001/06 23p FD: Based on WO200290369 AP: 2002JP-0587447 20020427; 2002WO-EP04694 20020427

Priority n° : 2001DE-1022255 20010508

Covered countries : 26

Publications count : 5

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (COGN-) COGNIS DEUT GMBH & CO KG (BEHL) BEHLER A (FOLG) FOLGE A (SCHM) SCHMID K H

Inventor(s) : BEHLER A; FOLGE A; SCHMID K; SCHMID KH

• Accession codes :

Accession N° : 2002-714689 [78]
Sec. Acc. n° CPI : C2002-202825

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A12-V01 A12-W12C
B04-B01B B04-C02 B04-C02X B04-C03D
B04-D01 B05-B01B B05-B01P B10-A07
B11-C01C B12-M03 B12-M05 B12-M06
B12-M09 B14-R01 B14-R02 B14-S08 D08-
A D08-B03 D08-B09A2 D08-B13 D11-
A01A D11-A03B D11-B D11-B11 D11-
B12 D11-B16 D11-B23 E05-E02 E05-E03
E05-G09D E07-A02 E10-A07 E10-C04J2U
Derwent Classes : A96 A97 B07 D21 D25

• Update codes :

Basic update code : 2002-78
Equiv. update code : 2003-02; 2004-46;
2004-47; 2004-69

E13
Compound Numbers : RA0120-K RA0120-Q
RA0120-M RA0121-K RA0121-Q
RA0121-M RA01PM-K RA01PM-M
RA01IK-K RA01IK-M RA04V6-K
RA04V6-M RA08SW-K RA08SW-M
R11906-K R11906-Q R11906-M
RA0RWQ-K RA0RWQ-Q RA0RWQ-M
.0076-64701-K 0076-64701-Q 0076-64701-
M 0076-64702-K 0076-64702-Q 0076-
64702-M RA00JW-K RA00JW-M R11906-
K R11906-Q R11906-M RA0RWQ-K
RA0RWQ-Q RA0RWQ-M 0076-64701-K
0076-64701-Q 0076-64701-M 0076-64702-
K 0076-64702-Q 0076-64702-M RA00JW-
K RA00JW-M



Others :

Technology Abstract

TECHNOLOGY FOCUS

ORGANIC CHEMISTRY - Preferred Materials:

The oligoglycosides (II) are of formula R₁O-

(G)_p (III).

R₁ = 4-22C alkyl and/or alkenyl;

G = 5-6C sugar residue; and

p = 1-10.

(III) is sodium monochloroacetate.

Preferred Process: The molar ratio of (II) to

(III) is 1:0.5-3.5 (preferably 1:1-2) and the

molar ratio of alkali to (III) is 1:0.5-1.5

(preferably 1:1-1.3). The aqueous solution

contains at most 70 wt % (II) (based on the

active component content). Reaction is carried

out at 50-100 degrees C, preferably in the

absence of additional solvents.

Keyword Index Terms

[I] 184592-0-0-0-CL; 184614-0-0-0-CL; 6784-0-1-0-CL; 6784-0-1-0-ST; 0076-64701-CL; 0076-64701-ST; 0076-64702-CL; 0076-64702-ST; 184612-0-0-0-CL; 184599-0-0-0-CL; 184624-0-0-0-CL; 184619-0-0-0-CL; 99222-0-0-CL

UP4

2002-12

UE4

2003-01; 2004-07; 2004-10

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. November 2002 (14.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 02/090369 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07H 1/00,
15/04, 15/08

SCHMID, Karl, Heinz [DE/DE]; Stifterstr. 10, 40822
Mettmann (DE). FOLGE, Almud [DE/DE]; Hagebutten-
weg 23, 40764 Langenfeld (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04694

(81) Bestimmungsstaaten (national): BR, ID, JP, KR, MX,
US.

(22) Internationales Anmelddatum:
27. April 2002 (27.04.2002)

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(30) Angaben zur Priorität:
101 22 255.6 8. Mai 2001 (08.05.2001) DE

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & Co. KG
[DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BEHLER, Ans-
gar [DE/DE]; Siegfriedstraße 80, 46240 Bottrop (DE).



WO 02/090369 A2

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF SURFACE ACTIVE AGENT MIXTURES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TENSIDGEMISCHEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of surface active agent mixtures containing alkyl/ and/or alkenyl oligoglycoside/ether carboxylic acids. The invention is characterized in that an aqueous solution from at least one alkyl and/or alkenyl oligoglycoside is reacted in the presence of alkali with an ω -halogen carboxylic acid, its salts or ester.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird Verfahren zur Herstellung von Alkyl/ und/oder Alkenyloligoglycosid/Ethercarbonsäuren enthaltenden Tensidgemischen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Lösung aus mindestens einem Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid in Gegenwart von Alkali mit einer Ω -Halogenkarbonsäure, deren Salz oder Ester umsetzt.

Verfahren zur Herstellung von Tensidgemischen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Ethercarbonsäuren enthaltenden Tensidgemischen durch Umsetzung einer wässrigen Lösung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden mit ω -Halogencarbonsäuren, deren Salze oder Ester in Gegenwart von Alkali.

Stand der Technik

Die Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Ethercarbonsäuren erfolgt bekanntlich durch Umsetzung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden mit Halogencarbonsäuren im alkalischen Medium. Da Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside im geschmolzenen Zustand sehr hohe Viskositäten aufweisen, ist bei der Umsetzung der Zusatz geeigneter Lösungsmittel erforderlich. Im allgemeinen werden organische, aprotische Lösungsmittel verwendet, so dass eine Hydrolyse der Halogencarbonsäuren bzw. deren Salze oder Ester vermieden wird. In der internationalen Patentanmeldung WO 97/42299 wird die Umsetzung mit Toluol als Lösungsmittel beschrieben. Hierbei wird zunächst eine wässrige Lösung aus Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden mittels Toluol als Schleppmittel entwässert, um eine Hydrolyse des eingesetzten Natriumchloracetats zu verhindern, und anschliessend die Carboxylierung in Toluol durchgeführt.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung hat nun darin bestanden, ein einfacheres und kostengünstigeres Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Ethercarbonsäuren zur Verfügung zu stellen, bei dem auf die Entwässerung der Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Lösung verzichtet werden kann und die Umsetzung mit ω -Halogencarbonsäuren, deren Salze oder Ester zu Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Ethercarbonsäuren ohne Zusatz organischer Lösungsmittel in guten Ausbeuten möglich ist.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid-Ethercarbonsäuren enthaltenden Tensidgemischen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Lösung aus mindestens einem Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid in Gegenwart von Alkali mit einer ω -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester umsetzt.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Ethercarbonsäuren durch Umsetzung einer wässrigen Lösung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden mit ω -Halogencarbonsäuren, deren Salzen oder Ester und Alkali in guten Ausbeuten herstellen lassen, ohne dass es einer Entwässerung bedarf. Dieses Verfahren ist im Vergleich zum Stand der Technik nicht nur umweltfreudlicher aufgrund von Vermeidung organischer Lösungsmittel, sondern darüber hinaus ebenfalls kostengünstiger und einfacher in der Durchführung. Besonders vorteilhaft ist, dass die so erhaltenen Tensidgemische direkt in kosmetischen Formulierungen eingesetzt werden können, ohne dass organische Lösungsmittel kostenintensiv entfernt werden müssen.

Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Tensidgemische werden Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (I) eingesetzt,



in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht. Sie können nach den einschlägigen Verfahren der präparativen organischen Chemie erhalten werden. Stellvertretend für das umfangreiche Schrifttum sei hier auf die Übersichtsarbeit von Biermann et al. in *Starch/Stärke* 45, 281 (1993), B.Salka in *Cosm.Toil.* 108, 89 (1993) sowie J.Kahre et al. in *SÖFW-Journal Heft* 8, 598 (1995) verwiesen.

Die Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside können sich von Aldosen bzw. Ketosen mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise der Glucose ableiten. Die bevorzugten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside sind somit Alkyl- und/oder Alkenyloligoglucoside. Die Indexzahl p in der allgemeinen Formel (I) gibt den Oligomerisierungsgrad (DP), d. h. die Verteilung von Mono- und Oligoglykosiden an und steht für eine Zahl zwischen 1 und 10. Während p in einer gegebenen Verbindung stets ganzzahlig sein muß und hier vor allem die Werte $p = 1$ bis 6 annehmen kann, ist der Wert p für ein bestimmtes Alkyloligoglykosid eine analytisch ermittelte rechnerische Größe, die meistens eine gebrochene Zahl darstellt. Vorzugsweise werden Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykoside mit einem mittleren Oligomerisierungsgrad p von 1,1 bis 3,0 eingesetzt. Aus anwendungstechnischer Sicht sind solche Alkyl- und/oder Alkenyl-

oligoglykoside bevorzugt, deren Oligomerisierungsgrad kleiner als 1,7 ist und insbesondere zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ kann sich von primären Alkoholen mit 4 bis 11, vorzugsweise 8 bis 10 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Butanol, Capronalkohol, Caprylalkohol, Caprinalkohol und Undecylalkohol sowie deren technische Mischungen, wie sie beispielsweise bei der Hydrierung von technischen Fettsäuremethylestern oder im Verlauf der Hydrierung von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese erhalten werden. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside der Kettenlänge C₈-C₁₀ (DP = 1 bis 3), die als Vorlauf bei der destillativen Auftrennung von technischem C₈-C₁₈-Kokosfettalkohol anfallen und mit einem Anteil von weniger als 6 Gew.-% C₁₂-Alkohol verunreinigt sein können sowie Alkyloligoglucoside auf Basis technischer C_{9/11}-Oxoalkohole (DP = 1 bis 3). Der Alkyl- bzw. Alkenylrest R¹ kann sich ferner auch von primären Alkoholen mit 12 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 und insbesondere 12 bis 14 Kohlenstoffatomen ableiten. Typische Beispiele sind Laurylalkohol, Myristylalkohol, Cetylalkohol, Palmoleylalkohol, Stearylalkohol, Isostearylalkohol, Oleylalkohol, Elaidylalkohol, Petroselinylalkohol, Arachylalkohol, Gadoleylalkohol, Behenylalkohol, Eru-cylalkohol, Brassidylalkohol sowie deren technische Gemische, die wie oben beschrieben erhalten werden können. Bevorzugt sind Alkyloligoglucoside auf Basis von gehärtetem C_{12/14}-Kokosalkohol mit einem DP von 1 bis 3.

Alkylierungsmittel

Zur Herstellung der erfindungsgemässen Tensidgemische werden ω -Halogencarbonsäuren, deren Salze oder Ester eingesetzt. Als ω -Halogencarbonsäuren, deren Salze oder Ester kommen erfindungsgemäss alle derartigen aus der Literatur bekannten Verbindungen in Frage. Vorzugsweise wird Kalium- oder Natriummonochloracetat (MCA) eingesetzt.

Verfahren

Zur Herstellung der erfindungsgemässen Tensidgemische wird eine wässrige Lösung aus Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosiden, vorzugsweise C_{12/14}-Alkylpolyglucoside, in einem Rührbehälter vorgelegt. Diese wässrige Lösung enthält höchstens 70, vorzugsweise 20 bis 65 und insbesondere 50 bis 60 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside – bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt. Unter Stickstoffatmosphäre wird die Lösung auf 50 bis 100, vorzugsweise 60 bis 85 und insbesondere 80 °C erhitzt und anschließend Alkali zugegeben. Unter Alkali werden im Sinne der Erfindung feste Alkalihydroxide oder Alkalicarbonate oder in Wasser gelöstes Alkalihydroxid, vorzugsweise Natriumhydroxid oder Alkalicarbonat verstanden. Vorzugsweise wird festes Alkalihydroxid, insbesondere Natriumhydroxid, wie beispielsweise NaOH Prills eingesetzt.

Nach 1 bis 4, vorzugsweise 1 Stunde Rührzeit (leichter Temperaturanstieg bis zu 90 °C) wird die ω -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester, vorzugsweise Natriumchloracetat (MCA), zugegeben und solange bei 50 bis 100, vorzugsweise 80 °C gerührt, bis eine vollständige Umsetzung der eingesetzten ω -Halogencarbonsäure erfolgt ist. Die Reaktionskontrolle erfolgt dabei über die freigewordene Menge Alkalihalogenid, vorzugsweise Natriumchlorid. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung setzt man das Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid mit der ω -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester, vorzugsweise Natriummonochloracetat (MCA), im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 3,5 und vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 2 um. In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wählt man ein Molverhältnis Alkali : ω -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5 und vorzugsweise 1 : 1 bis 1 : 1,3. Die Umsetzung erfolgt ohne Zugabe organischer Lösungsmittel.

Nach einer Reaktionszeit von 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 6 und insbesondere 3 bis 5 Stunden erhält man eine Ausbeute von 30 bis 100 % Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid-Ethercarbonsäuren bezogen auf die eingesetzte Menge Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside.

Die erfindungsgemäß hergestellten Tensidgemische enthalten vorzugsweise 50 bis 70 Gew. %, insbesondere 10 bis 45 Gew. % an Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid- Ethercarbonsäuren sowie 0 bis 50 Gew. %, insbesondere 5 bis 30 Gew. % an unumgesetzten Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid.

Der zu 100 Gew. % fehlende Rest des Tensidgemisches wird vorzugsweise aus sich bildendem Alkalihalogenid und aus der Halogencarbonsäure freiwerdender Carbonsäure sowie Wasser gebildet.

Falls gewünscht, kann in einem anschließenden Verfahrensschritt durch herkömmliche Trocknungsverfahren, bevorzugt Gefriertrocknung, Wasser entzogen werden, so dass man ein trockenes Pulver des erfindungsgemäß hergestellten Tensidgemisches mit einem Restwassergehalt von maximal 5 Gew. %, bevorzugt maximal 3 Gew. % und besonders bevorzugt maximal 1 Gew. % - bezogen auf das getrocknete Tensidgemisch - erhält.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die erfindungsgemäßen Tensidgemische können durch Zusatz von Wasser auf beliebige Konzentrationen eingestellt werden, wobei der Wassergehalt 20 bis 90, vorzugsweise 30 bis 80 und insbesondere 40 bis 70 Gew.-% betragen kann.

Das erfindungsgemäße Tensidgemisch kann in oberflächenaktiven Zubereitungen, wie beispielsweise Wasch- und Spülmittel, Haushaltsreiniger sowie kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen eingesetzt werden. Diese oberflächenaktiven Zubereitungen können als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Überfettungsmittel, Stabilisatoren, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Lecithine, Phospholipide, Antioxidantien, Deodorantien, Antitranspirantien, Antischuppenmittel, Quellmittel, Tyrosinhibitoren, Hydrotrope, Solubilisatoren, Konservierungsmittel,

Parfümöl, Farbstoffe, weitere Tenside und dergleichen enthalten. Als kosmetische und/oder pharmazeutische Zubereitungen kommen beispielsweise Mund- und Zahnpflegemittel, Haarshampoos, Haarlotionen, Schaumbäder, Duschbäder, Cremes, Gele, Lotionen, alkoholische und wässrig/alkoholische Lösungen und Emulsionen in Frage.

Beispiele**Beispiel 1: Herstellung der Tensidmischung 1**

24,41 kg (0,029 kmol) Plantacare 1200 UP ($C_{12/14}$ -Alkylpolyglucosid), enthaltend 50 Gew.-% $C_{12/14}$ -Alkylpolyglucosid, werden in einem Rührbehälter vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 80 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur werden 1,51 kg (0,0377 kmol) NaOH Prills zugegeben und eine Stunde nachgerührt, wobei es zu einem leichten Temperaturanstieg auf 90 °C kommt. Anschliessend werden 4,39 kg (0,0377 kmol) Natriumchloracetat (MCA) zugegeben und solange bei 80 °C gerührt, bis eine vollständige Umsetzung der eingesetzten MCA erfolgt ist. Die Reaktionskontrolle erfolgt dabei über die freigewordene Menge NaCl. Nach einer Reaktionszeit von 4,5 Stunden war die Reaktion abgeschlossen. Es entstand eine viskose, hellgelbe Flüssigkeit mit der folgenden Zusammensetzung:

| | |
|------------------------------------------------|--------|
| freies, nicht umgesetztes APG: | 15,3 % |
| NaCl: | 4,3 % |
| Glykolsäure: | 2,8 % |
| Trockenrückstand: | 51,7 % |
| $C_{12/14}$ -Alkylpolyglucosidethylcarboxylat: | 29,3 % |

Beispiel 2: Herstellung der Tensidmischung 2:

673,3 g (0,8 mol) Plantacare 1200 UP ($C_{12/14}$ Alkylpolyglucosid), enthaltend 50 Gew.-% $C_{12/14}$ - Alkylpolyglucosid, werden in einem Rührbehälter vorgelegt und unter Stickstoffatmosphäre auf 80 °C erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur werden 96,0 kg (2,4 mol) NaOH Prills zugegeben und eine Stunde nachgerührt, wobei es zu einem leichten Temperaturanstieg auf 105°C kommt. Anschliessend werden 279,6 g (2,4 mol) Natriumchloracetat (MCA) zugegeben und solange bei 90 °C gerührt, bis eine vollständige Umsetzung der eingesetzten MCA erfolgt ist. Die Reaktionskontrolle erfolgt dabei über die freigewordene Menge NaCl. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden war die Reaktion abgeschlossen. Es entstand eine viskose, hellgelbe Flüssigkeit mit der folgenden Zusammensetzung:

| | |
|------------------------------------------------|--------|
| freies, nicht umgesetztes APG: | 15,8 % |
| NaCl: | 13,5 % |
| Glykolsäure: | 5,7 % |
| Trockenrückstand: | 67,9 % |
| $C_{12/14}$ Alkylpolyglucosidmethylcarboxylat: | 28,9 % |

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkyl- und/oder Alkenyloligoglykosid–Ethercarbonsäuren enthaltenden Tensidgemischen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Lösung aus mindestens einem Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid in Gegenwart von Alkali mit einer ω -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester umsetzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Alkyl- und Alkenyloligoglykoside der Formel (I) einsetzt,

 $R^1O-[G]_p$

(I)

in der R^1 für einen Alkyl- und/oder Alkenylrest mit 4 bis 22 Kohlenstoffatomen, G für einen Zuckerrest mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen und p für Zahlen von 1 bis 10 steht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und/oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als ω -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester Natriummonochloracetat einsetzt.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid mit einer ω -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester im Molverhältnis 1 : 0,5 bis 1 : 3,5 umsetzt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside mit einer ω -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester im Molverhältnis 1 : 1 bis 1 : 2 umsetzt.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Molverhältnis Alkali : ω -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester von 1 : 0,5 bis 1 : 1,5 wählt.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Molverhältnis Alkali : einer ω -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester 1 : 1 bis 1 : 1,3 wählt.
8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umsetzung bei einer Temperatur von 50 bis 100 °C durchführt.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass man keine weiteren Lösungsmittel zusetzt.
10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass die wässrige Lösung höchstens 70 Gew.-% Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycoside – bezogen auf den Aktivsubstanzgehalt – enthält.
11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, **dadurch gekennzeichnet**, dass man das Umsetzungsprodukt der wässrigen Lösung aus mindestens einem Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid in Gegenwart von Alkali mit einer ω -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester nachfolgend bis auf einen Restwassergehalt von maximal 5 Gew.% trocknet.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. November 2002 (14.11.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2002/090369 A3

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07H 1/00, 15/04, 15/08
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2002/004694
- (22) Internationales Anmeldedatum: 27. April 2002 (27.04.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 22 255.6 8. Mai 2001 (08.05.2001) DE
- (71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): COGNIS DEUTSCHLAND GMBH & Co. KG [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstraße 80, 46240 Bottrop (DE).
- SCHMID, Karl, Heinz [DE/DE]; Stifterstr. 10, 40822 Mettmann (DE). FOLGE, Almud [DE/DE]; Hagebuttenweg 23, 40764 Langenfeld (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (*national*): BR, ID, JP, KR, MX, US.
- (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
- (88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 6. Mai 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 2002/090369 A3

(54) Title: METHOD FOR THE PRODUCTION OF SURFACE ACTIVE AGENT MIXTURES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TENSIDGEMISCHEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the production of surface active agent mixtures containing alkyl/ and/or alkenyl oligoglycoside/ether carboxylic acids. The invention is characterized in that an aqueous solution from at least one alkyl and/or alkenyl oligoglycoside is reacted in the presence of alkali with an ω -halogen carboxylic acid, its salts or ester.

(57) Zusammenfassung: Vorgeschlagen wird Verfahren zur Herstellung von Alkyl/ und/oder Alkenyloligoglycosid/Ethercarbonsäuren enthaltenden Tensidgemischen, dadurch gekennzeichnet, dass man eine wässrige Lösung aus mindestens einem Alkyl- und/oder Alkenyloligoglycosid in Gegenwart von Alkali mit einer ω -Halogencarbonsäure, deren Salz oder Ester umsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/04694

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C07H1/00 C07H15/04 C07H15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C07H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | US 5 179 201 A (KUD ALEXANDER ET AL) 12 January 1993 (1993-01-12) claim 2 ----- | 1-11 |
| A | US 4 806 275 A (JOHNSON DONALD L ET AL) 21 February 1989 (1989-02-21) column 4, line 41 - line 46 ----- | 1-11 |
| A | WO 97 42299 A (HENKEL CORP) 13 November 1997 (1997-11-13) cited in the application page 8, line 3 - line 5 page 9, line 1 - line 9 ----- | 1-11 |
| A | US 5 908 928 A (SALKA BARRY A ET AL) 1 June 1999 (1999-06-01) column 4, line 37 - line 49 ----- | 1-11 |
| | | -/- |

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 August 2002

Date of mailing of the international search report

26/08/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Gohike, P

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/04694

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A | WO 99 24538 A (HENKEL KGAA ; HENKEL CORP (US)) 20 May 1999 (1999-05-20) page 8, line 18 -page 9, line 4 --- | 1-11 |
| A | US 4 599 188 A (LLENADO RAMON A) 8 July 1986 (1986-07-08) abstract ----- | 1-11 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 02/04694

| Patent document cited in search report | | Publication date | | Patent family member(s) | Publication date |
|----------------------------------------|---|------------------|--|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| US 5179201 | A | 12-01-1993 | | DE 4015655 A1 CA 2042088 A1 DE 59106886 D1 EP 0457155 A2 JP 4244094 A | 21-11-1991 17-11-1991 21-12-1995 21-11-1991 01-09-1992 |
| US 4806275 | A | 21-02-1989 | | EP 0280715 A1 WO 8801640 A1 | 07-09-1988 10-03-1988 |
| WO 9742299 | A | 13-11-1997 | | AU 2668297 A BR 9708918 A CA 2251376 A1 EP 0904346 A1 JP 2000509713 T WO 9742299 A1 US 5908928 A | 26-11-1997 03-08-1999 13-11-1997 31-03-1999 02-08-2000 13-11-1997 01-06-1999 |
| US 5908928 | A | 01-06-1999 | | AU 1297199 A WO 9924538 A1 AU 2668297 A BR 9708918 A CA 2251376 A1 EP 0904346 A1 JP 2000509713 T WO 9742299 A1 | 31-05-1999 20-05-1999 26-11-1997 03-08-1999 13-11-1997 31-03-1999 02-08-2000 13-11-1997 |
| WO 9924538 | A | 20-05-1999 | | US 5908928 A AU 1297199 A WO 9924538 A1 | 01-06-1999 31-05-1999 20-05-1999 |
| US 4599188 | A | 08-07-1986 | | AT 25104 T CA 1209010 A1 DE 3275201 D1 EP 0070076 A2 JP 1811311 C JP 3011811 B JP 58186429 A | 15-02-1987 05-08-1986 26-02-1987 19-01-1983 27-12-1993 18-02-1991 31-10-1983 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/04694

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07H1/00 C07H15/04 C07H15/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENDE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A | US 5 179 201 A (KUD ALEXANDER ET AL) 12. Januar 1993 (1993-01-12) Anspruch 2 | 1-11 |
| A | US 4 806 275 A (JOHNSON DONALD L ET AL) 21. Februar 1989 (1989-02-21) Spalte 4, Zeile 41 – Zeile 46 | 1-11 |
| A | WO 97 42299 A (HENKEL CORP) 13. November 1997 (1997-11-13) in der Anmeldung erwähnt Seite 8, Zeile 3 – Zeile 5 Seite 9, Zeile 1 – Zeile 9 | 1-11 |
| A | US 5 908 928 A (SALKA BARRY A ET AL) 1. Juni 1999 (1999-06-01) Spalte 4, Zeile 37 – Zeile 49 | 1-11 |
| | | -/- |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem Internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem Internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kolliert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

19. August 2002

26/08/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Gohlke, P

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 02/04694

C.(Fortszung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| A | WO 99 24538 A (HENKEL KGAA ; HENKEL CORP (US)) 20. Mai 1999 (1999-05-20) Seite 8, Zeile 18 -Seite 9, Zeile 4 ---- | 1-11 |
| A | US 4 599 188 A (LLENADO RAMON A) 8. Juli 1986 (1986-07-08) Zusammenfassung ----- | 1-11 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat...les Aktenzeichen
PCT/EP 02/04694

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | | Datum der Veröffentlichung | | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|-------------------------------------------------|---|----------------------------|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| US 5179201 | A | 12-01-1993 | DE CA DE EP JP | 4015655 A1 2042088 A1 59106886 D1 0457155 A2 4244094 A | 21-11-1991 17-11-1991 21-12-1995 21-11-1991 01-09-1992 |
| US 4806275 | A | 21-02-1989 | EP WO | 0280715 A1 8801640 A1 | 07-09-1988 10-03-1988 |
| WO 9742299 | A | 13-11-1997 | AU BR CA EP JP WO US | 2668297 A 9708918 A 2251376 A1 0904346 A1 2000509713 T 9742299 A1 5908928 A | 26-11-1997 03-08-1999 13-11-1997 31-03-1999 02-08-2000 13-11-1997 01-06-1999 |
| US 5908928 | A | 01-06-1999 | AU WO AU BR CA EP JP WO | 1297199 A 9924538 A1 2668297 A 9708918 A 2251376 A1 0904346 A1 2000509713 T 9742299 A1 | 31-05-1999 20-05-1999 26-11-1997 03-08-1999 13-11-1997 31-03-1999 02-08-2000 13-11-1997 |
| WO 9924538 | A | 20-05-1999 | US AU WO | 5908928 A 1297199 A 9924538 A1 | 01-06-1999 31-05-1999 20-05-1999 |
| US 4599188 | A | 08-07-1986 | AT CA DE EP JP JP JP | 25104 T 1209010 A1 3275201 D1 0070076 A2 1811311 C 3011811 B 58186429 A | 15-02-1987 05-08-1986 26-02-1987 19-01-1983 27-12-1993 18-02-1991 31-10-1983 |